

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-006308

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/113
G03G 9/10
G03G 15/08
G03G 15/08

(21)Application number : 06-134236

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

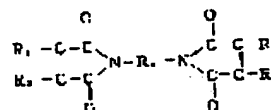
(22)Date of filing : 16.06.1994

(72)Inventor : NAGATSUKA IKUTARO
SERIZAWA MANABU
TAKAHASHI SAKON(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC CARRIER, MANUFACTURE THEREOF, AND
ELECTROPHOTOGRAPHIC ELECTRIFICATION IMPARTING MEMBER

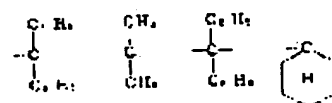
(57)Abstract:

PURPOSE: To sharply improve the electrification maintenance property, environmental stability, and image quality maintenance property of a carrier and an electrification imparting member and obtain the good image quality having no density irregularity of an image and no blot of a background section by providing a coating layer hardened with polyimide varnish containing specific bismaleimide on a core material.

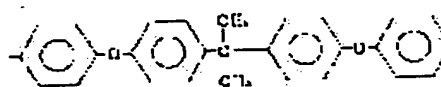
CONSTITUTION: A coating layer hardened with polyimide varnish containing bismaleimide expressed by the formula I on a core material in an electrophotographic carrier provided with the coating layer on the core material. In the formula I, R1, R2, R4, and R5 indicate hydrogen or the alkyl group of C1-C5 respectively, and R3 indicates the bivalent group of the formula II or formula III. For manufacturing the carrier, a coating resin and nuclide grains are heated and mixed at the hardening temperature or below without using a solvent to form the coating layer, then it is heated to the baking hardening temperature or above of the coating resin, and the coating resin is hardened to cover the nuclide grains.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公開特許公報（A）

(11)特許出願公開番号

特開平8-6308

(43)公開日 平成8年(1996)1月12日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/113

9/10

15/08

5 0 1 D

G 0 3 G 9/ 10

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-134236

(22)出願日

平成6年(1994)6月16日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 長東 育太郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 芹澤 学

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 高橋 左近

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

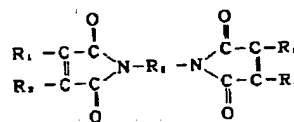
(54)【発明の名称】 電子写真用キャリア及びその製造方法並びに電子写真用帯電付与部材

(57)【要約】

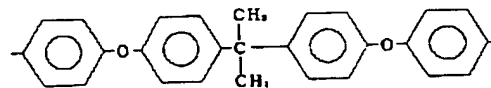
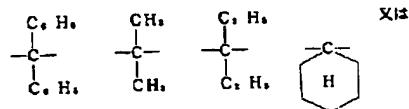
【目的】 帯電維持性、環境安定性及び画質維持性に優れ、画像の濃度ムラや背景部汚れのない良好な画質を形成できるキャリア及び帯電付与部材を提供しようとするものである。

【構成】 芯物質上に、下記一般式で表されるビスマレイミドを含有するポリイミドワニス硬化させてなる被覆層を備えたことを特徴とする電子写真用キャリア及び電子写真用帯電付与部材、並びに加熱熔融法で該キャリアを製造する方法である。

【化1】



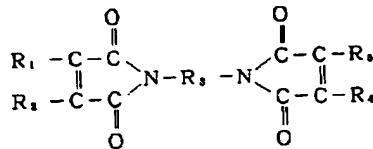
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ水素又はC₁～C₆のアルキル基を示し、R₅は下記の2種の基を表す。)



1

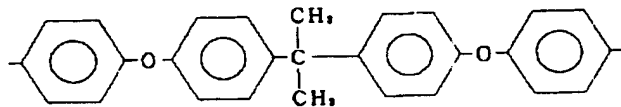
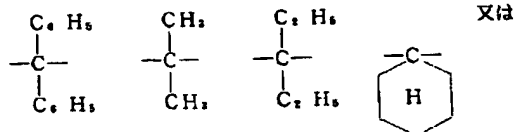
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアにおいて、該芯物質上に、下記一般式で表されるビスマレイミドを含有するポリイミドワニス硬化させ



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_4 及び R_5 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を

示し、 R_3 は下記の 2 価の基を表す。)



【請求項 2】 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアの製造方法において、上記ビスマレイミドを含有するポリイミドワニスと上記芯物質とを混合する工程と、該混合物をポリイミドワニスの硬化温度以上に加熱して硬化させる工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 記載の被覆樹脂で芯物質を被覆したことを特徴とする電子写真用帯電付与部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成される静電荷像を二成分現像剤で現像するときに用いる電子写真用キャリア及びその製造方法並びに電子写真用帯電付与部材に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。電子写真法では、帯電、露光工程で感光体上に静電潜像を形成し、トナーを含む現像剤で静電潜像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いる現像剤は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナーなどのように単独で用いる一成分現像剤があるが、二成分現像剤は、キャリアが現像剤の攪拌、搬送、帯電などの機能を分担し、現像剤として機能分離がなされているため、制御性がよいなどの理由で現在広く用いられている。特に、樹脂被覆キャリアを用いる現像剤は、帯電制御性が優れ、環境依存性並びに経時安定性の改善が比較的容易である。また、現像方法としては、古くはカスケード法などが用いられてきたが、現在は現像剤搬送担体として磁気ロールを用いる磁気ブラシ法が

2

なる被覆層を備えたことを特徴とする電子写真用キャリア。

【化 1】

主流である。

【0003】 二成分現像剤を用いる磁気ブラシ法には、現像剤の帯電劣化による画像濃度の低下、著しい背景部汚れの発生、画像へのキャリアの付着による画像の荒れ、キャリアの消費、及び、画像濃度ムラの発生などの問題がある。現像剤の帯電劣化は、キャリアコート層へのトナー成分の固着又はコート層の剥がれなどにより発生し易く、また、コート層が不均一になると、湿度、温度などの環境変動時、トナー追加時及び高トナー濃度時に背景部汚れを発生する傾向がある。

【0004】 これらの帯電劣化を防止するため、被覆樹脂の硬度を挙げて剥がれ難くしたり、被覆樹脂の表面エネルギーを下げることにより、キャリアコート層へのトナー成分の固着を防止したり、これらの方法を併用して帯電劣化を防止する努力がなされてきた。

【0005】 例えば、潜像形成媒体の磨耗を抑制し、印字濃度の劣化を防止する目的で、Du Pont 社製 pyre ML 等のポリイミド樹脂をキシレンに希釈して芯物質を被覆したキャリアが提案された(特開昭 54-92245 号公報参照)が、これらに示されているポリイミド樹脂は、溶剤に難溶であり均一で安定した被覆層を形成することが困難であった。

【0006】 また、芯物質との密着性を向上させる目的で、ポリイミド前駆体であるスチレン-無水マレイン酸共重合体とジアミンをトリクロロエチレンに溶解し、エステル化反応で得られる三次元架橋ポリマーを芯物質に被覆したキャリア(特開昭 64-48068 号公報)及びイミド結合を有し、下記構造式で表される溶剤可溶性含フッ素重合体で芯物質を被覆したキャリア(特開平 5-188654 号公報参照)が提案されたが、これらの

30

40

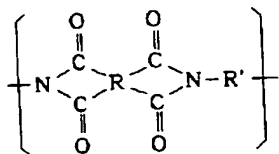
50

3

キャリアは溶剤を用いる方法で製造されるため、溶剤の揮発時に多数の孔ができ、得られる被膜を不均一にし、被膜が剥がれやすくなる。

【0007】

【化2】



(式中、Rはフッ素化した4価の有機基、

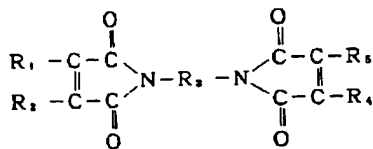
R'は2価の有機基を表す。)

【0008】他方、芯物質表面に均一で堅固な被膜を形成するコーティング方法として、被覆樹脂と芯物質を乾燥状態で混合した後、被覆樹脂を溶融して被膜を形成する方法が提案されているが、最近における画質向上のためのトナー粒子の小径化、トナー材料の低融点化などを考慮すると、この方法も必ずしも十分な効果を有しているとは直ちに言えない。

【0009】

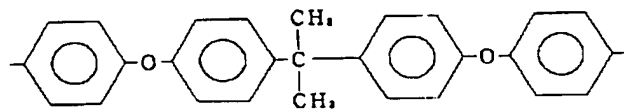
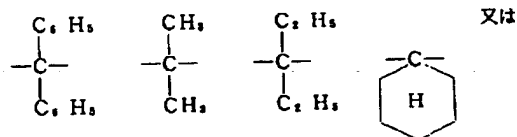
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、以下の特徴を備えた電子写真用キャリア及びその製造方法、並びに電子写真用帯電付与部材を提供しようとするものである。

(1) 環境変動などによる帯電性変化に対する画質維持性



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₅はそれぞれ水素又はC₁～C₈のアルキル基を

示し、R₄は下記の2価の基を表す。)



【0013】(2) 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアの製造方法において、芯物質と上記ビスマレイミドを含有するポリイミドワニスとを混合する工程と、該混合物をポリイミドワニスの硬化温度以上に加熱して硬化させる工程を有することを特徴とする上記(1)記載の電子写真用キャリアの製造方法。

【0014】(3) 上記(1)記載の被覆樹脂で芯物質を被覆したことを特徴とする電子写真用帯電付与部材。

【0015】

4

を改善すること。

(2) トナー追加時の背景部汚れを改善するとともに、現像剤、帯電付与部材の寿命を延長すること。

(3) キャリア付着を防止して安定した高い画質を確保するとともに、キャリアの消費を抑制すること。

(4) 長期間使用しても、被覆層が剥がれないこと。

(5) 黒ベタ及び細線再現性に優れた画質を提供できる静電荷像現像用正帯電キャリア及び正帯電付与部材を提供すること。

(6) 上記キャリアを効率的に製造する方法を提供すること。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、キャリアの被覆樹脂としてポリイミド樹脂について鋭意検討した結果、上記の課題を解決することができる電子写真用キャリア及びその製造方法、並びに電子写真用帯電付与部材を完成するに至った。具体的な態様は以下のとおりである。

【0011】(1) 芯物質上に被覆層を設けた電子写真用キャリアにおいて、該芯物質上に、下記一般式で表されるビスマレイミドを含有するポリイミドワニスを硬化させてなる被覆層を備えたことを特徴とする電子写真用キャリア。

【0012】

【化3】

【作用】本発明は、上記のポリイミドワニスを硬化させて被覆させることにより、帯電維持性、環境安定性、画質維持性を大幅に向上させることができ、画像への濃度ムラや背景部汚れのない優れた画質の提供を可能にし、該樹脂を芯物質表面に均一にかつ効率的に被覆するキャリアの製造方法の提供を可能にした。

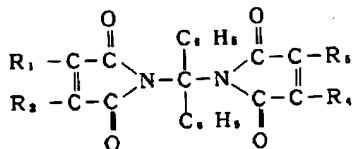
【0016】本発明に用いるポリイミドワニスは、下記一般式で表されるビスマレイミドを重合したものであり、特に、ジフェニルメチレン基を有するものが好まし

5

い。代表的な市販品としては、東芝ケミカル社製イミダロイTVB2703などを挙げることができる。上記ワニスは、硬化前の粘度が80℃で100ポイズ以下、好ましくは80ポイズ以下、より好ましくは20ポイズ以下が適当であり、硬化前の粘度が80℃で100ポイズを越えると、均一な被覆層を形成することが困難である。

【0017】

【化4】

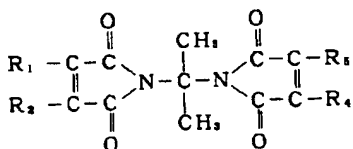


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim$

C_6 のアルキル基を表す。)

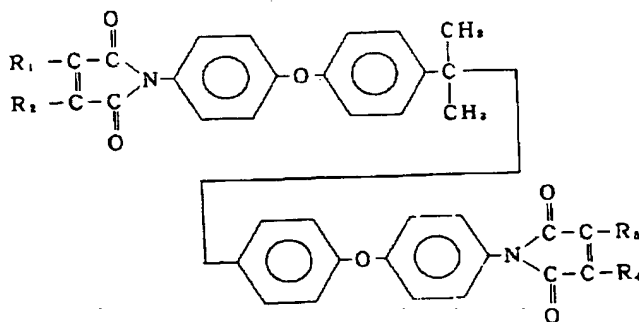
【0018】

【化5】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim$

C_6 のアルキル基を表す。)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ の

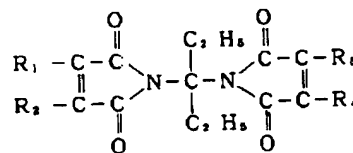
アルキル基を表す。)

【0022】本発明で使用する被覆樹脂としては、表面エネルギー低減や帯電量の調整等の目的で、さらに、他の樹脂を混合使用することができる。他の樹脂としてはフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、モノクロロトリフルオロエチレン、モノクロロエチレン、トリフルオロエチレン、パーフルオアルキルアクリレートなどのフッ素含有モノマーの重合体；スチレン、クロルスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；メチルメタクリレート、メチルアクリレート、プロピルアクリレート、ラウリルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルメタ

6

【0019】

【化6】

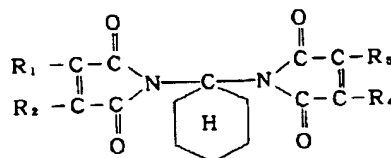


(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim$

C_6 のアルキル基を表す。)

【0020】

【化7】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ水素又は $\text{C}_1 \sim$

C_6 のアルキル基を表す。)

【0021】

【化8】

クリレート等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸類；ジメチルアミノエチルメタクリレートなどの含窒素アクリル酸類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルエーテル類；ビニルケトン類；エチレン、プロピレン、ブタジエン等のオレフィン類；メチルシリコン、メチルフェニルシリコン等のシリコン類などの単独重合体、又は共重合体を使用することができる。また、ビスフェノール、グリコール等を含むポリエステル類も使用することができる。

【0023】上記ポリイミドワニスと上記他の樹脂との配合割合は、10～95重量%、好ましくは20～90

7

重量%、より好ましくは30~90重量%の範囲が適している。上記の範囲では、膜強度が良好になり、かつ、帯電性が良好になる。

【0024】磁性芯物質としては、通常フェライト粒子、造粒マグネタイトなどほぼ球形の形状を有し、表面性の制御可能な粒子を使用することができ、表面性の制御手段としては、原料粒子径と焼成条件がある。核体粒子の粒径は通常20~120 μ mの範囲のものが使用される。

【0025】被覆樹脂の配合量は、キャリアに対して総量で0.1~10重量%、好ましくは1.0~7.0重量%、より好ましくは1.5~6.0重量%の範囲が、面質維持性、2次障害の回避、及び、帯電性を確保する点で適している。また、帯電付与部材については、金属スリーブやブレード表面に対し、上記の被覆樹脂を被覆する。

【0026】本発明のキャリアの製造方法は、被覆樹脂と核体粒子を、溶剤を用いずに、硬化温度以下の温度で加熱混合し、被覆層を形成した後、被覆樹脂の焼き付け硬化温度以上の温度に加熱して被覆樹脂を硬化し、核体粒子を被覆する。製造装置としては、加熱型ニーダー、加熱型ヘンシェルミキサー、UMミキサー、プラネタリーミキサーなどを使用することができる。

【0027】被覆樹脂の添加は、常温で芯物質と混合した後加熱するか、芯物質のみを加熱した状態で添加することも可能である。上記の方法で被覆された粒子は、そのままキャリアとして使用できるが、さらに、他の樹脂を混合した後加熱熔融被覆したり、溶剤に溶解した他の樹脂を溶液コート法で被覆して複層キャリアとして用いることも可能である。

【0028】本発明のキャリアは、トナーと混合して二成分現像剤として用いられる。トナーは結着樹脂中に着色剤を分散させたものである。トナーに使用する結着樹脂としては、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチ

2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパンビスマレイミド	30部
N-フェニルモノマレイミド	5部
ビスフェノール型エポキシ樹脂(エポキシ当量195)	65部

上記材料を130℃に加熱して十分に混合し、A液とした。

モノメチルテトラヒドロ無水フタル酸	55部
ベンジルメチルアミン	0.1部
パークミルD	0.3部

上記材料を混合してB液とした。

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m)	1000部
A液(80℃における粘度=4.5ポイズ)	12.5部
B液	7.5部

上記材料を加熱ヒーターを備えた1L小型ニーダー中で、80℃で30分間混合した後、熱媒温度を250℃に上昇させて2時間攪拌混合し、次いでヒーターを切り、攪拌しながら50分間冷却した。その後、105 μ

8

ルスチレン等のスチレン類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニルニトリル類；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等のビニルピリジン類；ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素類及びそのハロゲン化物、クロロブレン等のハロゲン系不飽和炭化水素類などの単量体による重合体、又は、これらの単量体を2種以上組み合わせて得られる共重合体、さらには、これらの混合物、また、ロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、又は、これらと上記のビニル系樹脂との混合物を挙げることができる。

【0029】トナーに用いる着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、メチレンブルー、ローズベンガル、フタロシアニンブルー又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0030】着色剤以外のトナー成分としては、電荷制御剤、オフセット防止剤、流動性向上剤などがあり、また、必要に応じて磁性体微粉末を含有してもよい。トナーの粒径は、小径の方が高画質であり、5~12 μ m、好ましくは5~10 μ m程度が良好である。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、これにより本発明が限定されるものではない。なお、実施例において「部」は重量部を意味する。

【実施例1】

【0032】

【0033】次いで、

Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m)	1000部
A液(80℃における粘度=4.5ポイズ)	12.5部
B液	7.5部

mの篩で篩分してキャリアを得た。

【0034】【実施例2】Cu-Znフェライト(パウダーテック社製、平均粒径50 μ m)1000部を、加熱ヒーターを備えた1L小型ニーダー中で、熱媒温度を

9

100℃に上昇させて加熱攪拌しながら、実施例1のA液6部と、B液4部を添加して40分間攪拌混合した後、熱媒温度を250℃に上昇させ、メチルメタクリレート樹脂10部を添加し、2時間攪拌混合し、次いで、

Cu-Znフェライト（パウダーテック社製、平均粒径50μm）1000部
ポリイミド樹脂（Du Pont社製pyre ML、固体）20部
キシレン 1000部

上記材料を減圧装置と加熱ヒーターを備えた1L小型ニードル中で、熱媒温度を120℃に上昇させて加熱減圧攪拌しながら、溶剤のキシレンを除去し乾燥させた。そ

結着樹脂（スチレン-n-ブチルメタクリレート）87部
カーボンブラック（キャボット社製、BPL）8部
帯電制御剤（保土谷化学社製、TRH）1部
ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、660P）4部

上記材料を用いて混練粉砕法で平均粒径7.5μmのトナー粒子を得た。そして、上記トナー粒子100部及びコロイダルシリカ（日本アエロジル社製R972）1部をヘンシェルミキサーで混合して評価用トナーを得た。

【0037】（評価）実施例1、2及び比較例1で得たキャリアは、トナー濃度5%となるようにトナー製造例1で得たトナーと混合して評価用現像剤を作製した。これらの現像剤について、富士ゼロックス社製5039改

10

ヒーターを切り、攪拌しながら50分間冷却した。その後、105μmの篩で篩分してキャリアを得た。

【0035】〔比較例1〕

の後、350℃の恒温槽中で1時間加熱してキャリアを得た。

【0036】〔トナー製造例1〕

造機を用いて画質評価試験及びキャリアのコート状態を電子顕微鏡観察を行い、結果を表1に示した。表1から明らかなように、実施例の現像剤は、比較例に比べてソリッド部濃度、背景部汚れ、コート状態がいずれも良好であり、帯電安定性、環境安定性、画質維持性が優れていることが分かる。

【0038】

【表1】

	初 期			10万枚複写後			50万枚複写後		
	ソリッド部濃度	背景部汚れ	コート状態	ソリッド部濃度	背景部汚れ	コート状態	ソリッド部濃度	背景部汚れ	コート状態
実施例1	良好	無し	無	良好	無し	良好	良好	無し	良好
実施例2	良好	無し	無	良好	無し	良好	良好	無し	良好
比較例1	良好	無し	一部剥れ有り	良好	有り	剥れ有り	低濃度	有り	剥れ有り

【0039】〔実施例3〕富士ゼロックス社製レーザープリンター4105用現像ロールスリーブ（ステンレス製）表面に、実施例1で示したA液とB液を重量比6:4になるように混合し、90℃に加熱した融液中でディッピングし、スリーブ上に50g/m²のコート層を形成した。このスリーブを加熱チャンバー中で250℃、2

結着樹脂（スチレン-n-ブチルメタクリレート）44部
マグネタイト粉（戸田工業社製、EPT-1000）50部
帯電制御剤（保土谷化学社製、TRH）2部
ポリプロピレンワックス（三洋化成社製、660P）4部

上記材料を用いて混練粉砕法で平均粒径9.0μmのトナー粒子を得た。そして、上記トナー粒子100部及びコロイダルシリカ（日本アエロジル社製R972）0.8部をヘンシェルミキサーで混合して評価用トナーを得た。

【0042】（評価）実施例3及び比較例2で得たスリーブを富士ゼロックス社製レーザープリンター4105に装着し、トナー製造例2のトナーを用いて画質評価試験を行い、結果を表2に示した。表2から明らかなように、実施例3のスリーブは、比較例2に比べてソリッド

時間加熱硬化して帯電付与スリーブを得た。

【0040】〔比較例2〕富士ゼロックス社製レーザープリンター4105用現像ロールスリーブ（ステンレス製）をそのまま使用した。

【0041】（トナーの製造例2）

部濃度、背景部汚れがいずれも良好であり、帯電安定性、画質安定性が優れていることが分かる。

【0043】

【表2】

	初 期		1万枚複写後	
	ソリッド部濃度	背景部汚れ	ソリッド部濃度	背景部汚れ
実施例3	良好	無し	良好	無し
比較例2	良好	無し	低濃度	有り

11

【0044】

【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、キャリア及び帯電付与部材の帯電維持性、環境安定性、画質維持性を大幅に向上させることができ、画像

12

の濃度ムラや背景部汚れない良好な画質を得ることができるようになった。また、本発明のポリイミドワニスを含む被覆樹脂を芯物質表面に均一にかつ効率的に被覆することができるようになった。

フロントページの続き(51)Int. Cl.⁶

G 0 3 G 15/08

識別記号

庁内整理番号

5 0 7 L

F I

技術表示箇所